WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/43717

C08F 4/643, 10/06

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

2. September 1999 (02.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/00956

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1999 (13.02.99)

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 08 253.3

27. Februar 1998 (27.02.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

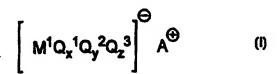
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Grenzstrasse 146, D-47441 Moers (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt am Main (DE). KÜBER, Frank [DE/DE]; Bleibiskopfstrasse 10, D-61440 Oberursel (DE).
- (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung. Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht, Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CATALYST SYSTEM, METHOD FOR PRODUCING SAME AND ITS USE FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN



(57) Abstract

The invention relates to a novel catalyst system and its use in the polymerisation of olefins. Said catalyst system contains at least one support, a metallocene and a compound of formula (I), where M1 is an element of group IIa, IIIa, IVa or Va of the periodic table of elements; x, y, z is equal to 0 or 1; A is a cation; and Q1, Q2 and Q3 is a ligand system which starting from a biphenyl parent structure is linked to M1 via positions 2 and 12,

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Katalysatorsystem und dessen Verwendung in der Polymerisation von Olefinen. Das Katalysatorsystem enthält mindestens einen Träger, ein Metallocen und eine Verbindung der Formel (I), worin MI ein Element der Gruppe IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente ist, x, y, z : gleich 0 oder 1 aind, A ein Kation ist, Q1, Q2, Q3 ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an M1 gebunden ist, bedeutet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanica	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	PI	Finnland	LT	Litanen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
UA	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ.	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Techad
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugeslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Oriechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungara	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IB	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	叿	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CIF.	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kaba	KZ	Kasachstan	RO	Rumânien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderstion		
DE	Deutschland	ш	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dinemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

5

Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Polymerisation von Olefinen.

Ziegler Typ Katalysatoren auf der Basis gewinkelter Metallocene mit Metallen der Gruppe 4 bilden eine neue Generation industriell einsetzbarer Katalysatoren zur 10 Polymerisation von α-Olefinen (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283). Zu Erhalt eines aktiven Katalysatorsystems wird der Metallocenkomplex mit einem großen Überschuß an Methylaluminiumoxan (MAO) behandelt (H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 1980, 18, 99). Dies hat neben den hohen Co-15 Katalysatorkosten den Nachteil eines hohen Aluminiumanteils im erhaltenen Polymer. Deshalb wurden neue Aktivierungsmethoden, die ohne überstöchiometrische Menge an Aktivator auskommen, entwickelt . Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von 20 einer Metallocenalkylverbindung mittels Trispentafluorphenylboran, die stöchiometrisch zum Metallocen eingesetzt wird. In EP-A-0,427,697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z.B. Cp.ZrMe₂), einer Lewis-Säure (z.B. B(C₈F₅)₃) und Aluminiumalkylen beansprucht. Ein 25 Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX* XA nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0,520,732 beansprucht.

EP-A-0,558,158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus

Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form [R₃NH]*[BPh₄]* dargestellt
werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp₂*ZrMe₂ liefert durch
Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses
reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion Cp₂*Zr*-(m-C₆H₄)-BPh₃* ab. Das ZrAtom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylringes gebunden und wird
über eine agostische Wasserstoffbindung stabilisiert.

10

15

20

25

30

2

PCT/EP99/00956

In US-A-5,348,299 werden entsprechende Systeme beansprucht, wobei Dimethylaniliniumsalze mit perfluorierten Tetraphenylboraten verwendet werden. Neben der aktivierenden Wirkung der Borat-Salze übt ihre Ligandensphäre eine wichtige Funktion auf das Reaktionsgleichgewicht aus. Große sperrige Liganden verhindern weitgehend die Dimerisierung der Metalloceniumfragmente und drängen somit die Gleichgewichtslage auf die Seite der katalytisch aktiven Spezies. Die bislang beschriebenen einkernigen Borat-Anionen sind durch vier Aryl-Liganden charakterisiert, und können durch den Einbau von sperrigen Gruppen am Liganden Einfluß auf das Reaktionsgleichgewicht nehmen (WO 95/24268). Nachteile dieser Systeme sind die aufwendigen Synthesen, sowie die extreme Empfindlichkeit der resultierenden Metallocenium-Komplexe.

Die Aufgabe bestand darin ein kostengünstiges Katalysatorsystem bereitzustellen, das die Vorteile sperriger Liganden beinhaltet, jedoch die Nachteile der bestehenden sperrigen Aryl-Liganden ausschließt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysatorsystem enthaltend

- a) mindestens einen Träger,
- b) mindestens ein Metallocen
- c) mindestens eine Verbindung der Formel (I)

$$\left[M^{1}Q_{x}^{1}Q_{y}^{2}Q_{z}^{3}\right]^{\ominus}A^{\oplus} \qquad (I)$$

worin

- M¹ ein Element der Gruppen IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente ist,
- x gleich 0 oder 1 ist,
- y gleich 0 oder 1 ist,
- z gleich 0 oder 1 ist,
- A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,
- Q¹, Q², Q³ ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an M¹ gebunden ist, bedeutet und der allgemeinen Formel (II), worin

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁻ und R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_8 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_6 - C_{40} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, oder eine $OSiR_3$ -Gruppe sind, worin R³ gleich oder verschieden sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_6 - C_{40} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, sind und gegebenenfalls zwei oder mehrere Reste R¹ bis R³ so miteinander verbunden sind, daß sie ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls substituiert sein kann.

15

5

10

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Verbindungen der Formel (I) um solche, bei denen M¹ gleich Bor ist. Derartige Verbindungen werden durch die Formel (III) beschrieben

$$\left[\begin{array}{cc} BQ^1Q^2\end{array}\right]^{\ominus}A^{\ominus} \qquad \text{(III)}$$

20 worin

A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,

25

Q¹ und Q² gleich oder verschieden sind und ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an B gebunden ist, bedeutet, wobei Q der allgemeinen Formel (II) entspricht.

Eine gleichermaßen bevorzugte Verbindung der Formel (I) ist eine Verbindung in der M¹ gleich Phosphor ist. Derartige Verbindungen werden durch die Formel (IV)

 $\left[\begin{array}{cc} PQ^1Q^2Q^3 \end{array}\right]^{\Theta} A^{\Theta} \qquad \text{(IV)}$

worin

5

10

20

A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,

Q¹, Q², Q³ gleich oder verschieden sind und ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an P gebunden ist, bedeuten, wobei Q der allgemeinen Formel (II) entspricht.

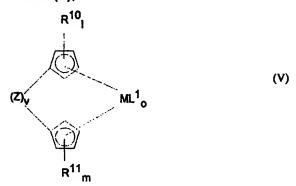
Besonders bevorzugte aber nicht limitierende Bespiele für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formeln (III) und (IV) sind:

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält mindestens ein Metallocenen, wobei dieses durch das Kation A ionisiert werden kann und sich ein Ionenpaar aus

Metallocen-Kation und einem nicht bzw. nur schwach koordinierenden Anion ausbildet.

Die erfindungsgemäßen chemische Verbindungen der Formel (II) kann zusammen mit einer Organometallübergangsverbindung als Katalysatorsystem verwendet 5 werden. Als Organometallübergangsverbindung werden z.B. Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z.B. in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die 10 z.B. in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP-A-0 632 063 beschrieben, π-Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP-A-0 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-15 Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni2+ oder Pd2+ 20 Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co2+ oder Fe2+ Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. 25 Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (V),



worin

5

10

15

20

25

30

35

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ ¹²sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀- kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀- Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₈-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀- Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl, oder R¹⁰ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄- Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹⁰ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹⁰ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀- kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀- Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₈-C₁₀-Fluoraryl, C₈-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀- Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl, oder R⁸ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.- Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₈-C₂₄-Heteroaryl, wie. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀- Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerselts substituiert sein kann,

I gleich 5 für v = 0, und I gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₈-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR¹⁶, SR¹⁶, OSiR₃¹⁶, SiR₃¹⁶, PR₂¹⁶ oder NR₂¹⁶bedeuten, worin R¹⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-,

10

15

25

Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2.2.2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe.

7

- eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist. 0
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M²R¹³R¹⁴, worin M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R13 und R14 gleich oder verschieden eine C1-C20kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₆)C(CH₃)₂, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_5Ge$, (C₈H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₈H₄ oder 2,2'-(C₈H₄)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹⁰ und/oder R¹¹ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (V). insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-20

C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (V) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid 30 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 35

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkonjumdichlorid

Dimethylsilandlylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

8

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-

oniumdichlorid

30

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.4-Butandivlbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.4-Butandiylbis(2-methyl-4.5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.2-Ethandivlbis(2.4.7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 [4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-

- [4- $(\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^6$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- [4- $(\eta^6$ -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- [4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan [4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 - [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- [4-(η⁶-3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 - 4- $(\eta^5$ -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 - 4- $(\eta^5$ -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
- 15 dichlorotitan
 - 4-(η⁶-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η⁶-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 - 4– $(\eta^5$ -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkoníum
- $(Tertbutylamido)-(tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan\\ (Tertbutylamido)-(tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan$
 - (Methylamido)-(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-dimethylsityl-dichlorotitan (Methylamido)-(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
- (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 - Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 - Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 - Tetrachloro-[1-[bis(η⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-η⁵-cyclopenta-2,4-dien-1-
- 30 yliden)-3-η⁵-9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
 - Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyf]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]dizirkonium
 - Tetrachloro-[1-[bis(η⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η⁵-cyclopenta-2,4-dień-1-
- yliden)-6-(η⁵-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium

 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandivlbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandivibis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich eine Aluminiumverbindung der Formel (VI)

25 enthalten.

5

10

15

20

30

Die Reste R¹⁰ in Formel (VI) können gleich oder verschieden sein und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, bedeuten. Bevorzugt für R¹⁰ sind C₁-C₈-Alkyl-Gruppen, besonders bevorzugt für R¹⁰ sind C₁-C₄-Alkyl-Gruppen.

Die Aluminiumverbindung kann dabei die gleiche sein wie die, welche zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden Verbindung verwendet wird, sie kann von dieser aber auch verschieden sein.

5 Bevorzugte Aluminiumverbindungen sind
Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium,
Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium,
Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid,
Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid,
Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan,
Pentafluorphenylalan oder o-Tolylalan

Besonders bevorzugt sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Triisobutylaluminium.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen chemischen Verbindung der Formel (I) kann z.B. nach folgendem Reaktionsschema ablaufen.

Hierbei ist

20

15

eine Base, bevorzugt ein Element der Gruppen la und IIa des Periodensystems der Elemente oder eine Organolithium-Verbindung oder eine Grignard-Verbindung

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

X unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe, bevorzugt Wasserstoff- oder ein Halogen-Atom.

12

- Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe, bevorzugt ein Wasserstoff- oder ein Halogen-Atom,
- 5 M¹ ein Element der Gruppen IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente.
 - A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium- oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung,
- 10 a gleich 2 oder 3,

15

30

- b eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 und
- c eine ganze Zahl zwischen 2 und 5.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) mit einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Als Lösemittel werden dabei aliphatische oder aromatische Lösemittel wie Toluol, Heptan, Isododekan, Tetrahydrofuran oder Diethylether eingesetzt. Es können aber auch Lösemittelgemische verwendet werden.

- Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine chemische Verbindung der Formel (V) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine oder mehrere chemische Verbindungen der Formel (I) in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -
 - 10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel (V): Verbindungen der Formel (I) zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische
 - 200 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Verbindungen der Formel (V): Verbindungen der Formel (I) zwischen 1:1 und 1:20 ist.
 - Eine weitere mögliche Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist, daß ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) mit einer oder mehrerer
- Verbindungen der Formel (I) und einer oder mehrerer Aluminiumverbindungen der Formel (VI) in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Als Lösemittel werden dabei aliphatische oder aromatische Lösemittel wie Toluol.

10

15

20

25

30

35

Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether eingesetzt. Es können aber auch Lösemittelgemische verwendet werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Danach wird eine Aluminium-Verbindung der Formel (VI) in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V):Verbindungen (I) zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt und von Metallocenen der Formel (V): Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1:0.01 und 1: 400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V): Verbindungen (I) zwischen 1:1 und 1: 20 liegt und von Metallocenen der Formel (V): Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch beliebig vertauscht sein, so daß z.B. zuerst eine Aluminium-Verbindung der Formel (VI), anschließend ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) und dann eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden. Das erhaltene Katalysatorsystem kann direkt in den Polymerisationsautoklav eingespritzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten mindestens einen Träger. Beispiele für derartige Träger sind anorganische Oxide, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂. Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, oder Li₂O, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol

5

10

15

20

25

vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 μm, bevorzugt 5 bis 350 μm, besonders bevorzugt 10 bis 200 μm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das Trägermaterial kann zudem mit einer Aluminium-Verbindung vorbehandelt sein. Die Aluminium-Verbindung der Formel (VI) kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschieden sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z.B. Trimethylchlorsilan, Tetrachlorsilan, Bortrichlorid, Aminen wie Phenyldimethylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, Mercaptanen wie Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Benzylchlorid, Phenylmethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden.

Eine mögliche Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird 30 und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Cyclohexan, Isododekan oder Tetrahydrofuran vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit 35 liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -

10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Aluminium-Verbindung der Formel (VI). Auch hier liegt die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 20°C und 70°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V): Verbindungen (I) zwischen 1:0.1 und 1:200 liegt und von Metallocenen der Formel (V): Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1: 0.01 und 1: 400 liegt. Besonders bevorzugt sind Umsetzungen in denen das stöchiometrische Verhältnis von Metallocenen der Formel (V): Verbindungen (I) zwischen 1: 1 und 1: 20 liegt und von Metallocenen der Formel (V): Aluminium-Verbindungen der Formel (VI) zwischen 1: 1 und 1: 10 liegt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch beliebig vertauscht sein, so daß beispielsweise zuerst eine Aluminiumverbindung der Formel (VI), anschließend ein oder mehrere Metallocene der Formel (V) und dann eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden. Das Katalysatorsystem wird anschließend in Lösung zu dem Trägermaterial zugegeben. Das Trägermaterial kann dabei in einem Lösemittel suspendiert sein kann aber auch als Pulver vorgelegt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

25

30

35

5

10

15

20

Bevorzugt werden Olefine der Formel R°-CH=CH-R[®] polymerisiert, worin R° und R[®] gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R° und R[®] mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

10

20

25

35

Das geträgerte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich,
Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis
2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf
das Übergangsmetall von bevorzugt 10⁻³ bis 10⁻⁶, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻⁷ mol

Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet.

10

15

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol. Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare AI/M-Verhältnis klein gewählt werden.

- Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylanthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.
- Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.
- Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis[®] 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA[®]-3 der Fa. Shell und ARU5R[®] 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

10

15

20

30

35

WO 99/43717 PCT/EP99/00956 18

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis[®] 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben, Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100/C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es 25 bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kommorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Läsemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

10

15

20

25

30

35

PCT/EP99/00956 WO 99/43717 19

Beispiel 1: Synthese von 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl

10g 1.2-Dibromtetrafluorbenzol (32mmol) werden in 100 ml Diethylether vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Es werden 15 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) zugetropft und 1 Stunde gerührt. Anschließend wird ein Überschuß an Titantetrachlorid zugegeben und weitere 4 Stunden bei -78°C gerührt. Man läßt die Suspension auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 10 Stunden nach. Danach wird mit H₂O hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt und anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abgezogen und der verbleibende Rückstand aus einem 1:1 Gemisch aus Diethylether/n-Pentan umkristallisiert. ¹⁹F-NMR CDCl₃: -127.5 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -134,6 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -149,9 ppm

(m, 2F, 4,4'-F), -154,3 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

Beispiel 2: Synthese von N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat 4.6 g (10 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 8 ml n-Butyllithium (2M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 5 ml Bortrichlorid (1M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgerührt. Anschließend werden 0.79 g N.N Dimethylaniliniumchlorid portionsweise zugegeben und 5 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

¹⁹F-NMR CDCl₃: -137.2 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -138.4 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -159,9 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -160.9 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

Beispiel 3: Synthese von Triphenylcarbenium-bis(2,2'-ocatfluorobiphenyl)borat 4.6 g (10 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 8 ml n-Butyllithium (2M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 5 ml Bortrichlorid (1M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgerührt. Anschließend werden 1.39 g Triphenylchlormethan portionsweise zugegeben und 10 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Das

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

¹⁹F-NMR CDCl₃: -137.4 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -138.8 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -160.4 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -161.3 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

5

10

15

20

25

30

35

Beispiel 4: Synthese von Triphenylcarbenium -tris(2,2'-octafluorobiphenyl)phosphat 5.93 g (12 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 9,6 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 0.83g PCl₅, gelöst in 10 ml Et₂O, zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgerührt. Anschließend werden 1.10 g Triphenylchlormethan portionsweise zugegeben und 10 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

19F-NMR CDCl₃: -133.9 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -134.4 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -157.4 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -158.5 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

Beispiel 5: Synthese von N,N-Dimethylanilinium-tris(2,2'-octafluorobiphenyl)phosphat 5.93 g (12 mmol) 2,2'-Dibrom-octafluoro-biphenyl werden in 30 ml Diethylether vorgelegt und bei -78°C gerührt. Anschließend werden 9,6 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) zugetropft und die Suspension wird 2 Stunden bei -78°C gerührt. Danach werden 0.83g PCl₅, gelöst in 10 ml Et₂O, zugetropft und die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Pentan ausgerührt. Anschließend werden 0.63 g N,N Dimethylaniliniumchlorid portionsweise zugegeben und 5 Stunden nachgerührt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der resultierende Feststoff aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

19F-NMR CDCl₃: -133.1 ppm (m, 2F, 3,3'-F), -133,6 ppm (m, 2F, 6,6'-F), -157.0 ppm (m, 2F, 4,4'-F), -158.1 ppm (m, 2F, 5,5'-F)

Beispiel 6: Inertisierung des Trägermaterials

3g SiO2 (XPO 2407, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) werden in 20 ml Heptan suspendiert und langsam mit 26ml TIBA (20%ig in Varsol) versetzt. Es wird 1 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert anschließend das Lösemittel ab.

20

25

30

35

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

Danach wird der Rückstand mit 2 x 40 ml Pentan gewaschen und dann im Ölpumpemvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es resultieren 3.3g eines inertisierten Trägermaterials.

Beispiel 7: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 1
Zu 5,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl in 2 ml
Toluol werden 7,3 mg N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat
gegeben und 15 Minuten gerührt. Die entstandene rote Lösung wird langsam zu 1g
inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird
eine 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel im
Ölpumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 8: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 2 6.1 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 2 ml Toluol werden mit 0.015 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) 30 Minuten gerührt und danach mit 7,3 mg N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat versetzt. Die entstandene rote Lösung wird langsam zu 1g inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird eine 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 9: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 3 8,5 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 2 ml Toluol werden mit 2,8 ml Triisobutylaluminium (1M in Toluol) und 10 mg N,N-Dimethylanilinium-bis(2,2'-octafluorobiphenyl)borat versetzt und danach 20 Minuten gerührt. Die entstandene Lösung wird langsam zu 1g inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird eine 1 Stunde bei 70°C gerührt und anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 10: Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems 4
Zu 5,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl in 2 ml
Toluol werden 10.4 mg N,N-Dimethylanilinium-tris(2,2'-octafluorobiphenyl)phosphat
gegeben und 15 Minuten gerührt. Die entstandene rote Lösung wird langsam zu 1g
inertisiertem SiO₂ (aus Beispiel 6), in 20 ml Toluol suspendiert, gegeben. Es wird
eine 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel im

Ölpumpenvakuum abgezogen. Es wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

Polymerisation:

Beispiel 11: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1
Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 7 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 214 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 37 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 12: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 8 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 290 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 48 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 13: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 9 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 354 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 42 kg PP/g Metallocen x h.

10

Beispiel 14: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der im Beispiel 10 hergestellte Kontakt in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 180 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 31 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche

- 1. Katalysatorsystem enthaltend
 - a) mindestens einen Träger,
 - b) mindestens ein Metallocen
 - c) mindestens eine Verbindung der Formel (I)

$$\left[M^{1}Q_{x}^{1}Q_{y}^{2}Q_{z}^{3} \right]^{\Theta} A^{\Theta} \qquad (1)$$

worin

- M¹ ein Element der Gruppen IIa, IIIa, Iva oder Va des Periodensystems der Elemente ist,
- x gleich 0 oder 1 ist,
- y gleich 0 oder 1 ist,
- z gleich 0 oder 1 ist,
- A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium-, Phosphonium oder Sulfonium-Kation oder eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,
- Q¹, Q², Q³ ein Liganden-System, das ausgehend von einem Biphenyl-Grundgerüst über die Positionen 2 und 12 an M¹ gebunden ist, bedeutet und der allgemeinen Formel (II), worin

20

5

10

15

R¹, R², R³, R⁴, R⁶, R⁶, R⁶ und R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe oder eine OSiR₃⁰-Gruppe sind, worin R⁰ gleich oder verschieden sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe sind und gegebenenfalls zwei oder mehrere Reste R¹ bis R⁶ so miteinander verbunden sind, daß sie ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls substituiert sein kann.

25

30

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (II) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 -

20

$$\begin{split} &C_{20}\text{-}Halogenalkyl, \ C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxy, \ C_8\text{-}C_{40}\text{-}Aryl, \ C_6\text{-}C_{40}\text{-}Halogenaryl, \ C_6\text{-}C_{40}\text{-}Aryloxy, \ C_7\text{-}C_{40}\text{-}Arylalkyl, \ C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenarylalkyl, \ C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenalkylaryl, oder eine OSiR}_3^9\text{-}Gruppe sind, worin R9 gleich oder verschieden sind und C_1\text{-}C_{20}\text{-}Alkyl, \ C_1\text{-}C_{20}\text{-}Halogenalkyl, \ C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxy, \ C_6\text{-}C_{40}\text{-}Aryl, \ C_6\text{-}C_{40}\text{-}Halogenaryl, \ C_8\text{-}C_{40}\text{-}Aryloxy, \ C_7\text{-}C_{40}\text{-}Arylalkyl, \ C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenarylalkyl oder \ C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenalkylaryl, bedeuten.} \end{split}$$

- 3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) M¹ gleich Bor und z die ganze Zahl null ist.
- 4. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (II) M¹ gleich Phosphor ist.
 - 5. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formel (I) für folgende Verbindungen steht

6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen eine Verbindung der Formel (V)

$$R^{10}_{I}$$

$$R^{10}_{I}$$

$$R^{11}_{m}$$

$$(V)$$

worin

5

10

15

20

25

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf.

R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹²sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, oder R¹⁰ eine C₁-C₃₀- kohlenstoffhaltige Gruppe, ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹⁰ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹⁰ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R¹¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃¹² sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀- kohlenstoffhaltige Gruppe oder R¹¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

gleich 5 für v = 0, und i gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

- L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe, ein Halogenatom, oder OR¹6, SR¹6, OSiR₃¹6, SiR₃¹6, PR₂¹6 oder NR₂¹6bedeuten, worin R¹6 ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₈-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist.
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden
 Cyclopentadienvlringen bezeichnet und v ist 0 oder 1. eingesetzt wird.

7. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (V) Z für M²R¹³R¹⁴ steht, wobei M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn, R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe oder Trimethylsilyl bedeutet.

5

8. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (V) Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2´-(C₆H₄)₂ ist.

10

30

9. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, als Metallocen der Formel (V) die Verbindungen

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkonlumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

WO 99/43717 PCT/EP99/00956

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-

- 5 oniumdichlorid
 - Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1.4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - 1.4-Butandivlbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - [4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
- 20 [4-(η⁵-3´-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
 - [4- $(\eta^5$ -3'-lsopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
 - $\textbf{[4-(\eta^{5}-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(\eta^{5}-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan}$
- 25 [4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- dichlorozirkonium
 - [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
 - $\textbf{[4-(\eta^5-3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(\eta^5-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-4,7,7-trimethyl-(\eta^5-4,5,6,7-tetrahydroind$
- 30 dichlorotitan
 - 4-(η⁵-3'-lsopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)}-
 - 4- $(\eta^5$ -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^6$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η⁵-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

zirkonium

5

4- $(\eta^5$ -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

(Tertbutylamido)-(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan (Tertbutylamido)-(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan

- (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

 Tetrachloro-[1-[bis(η⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-η⁵-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3-η⁵-9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

 Tetrachloro-[2-[bis(η⁵-2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η⁵-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η⁵-9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-
 - $\label{eq:continuous} Tetrachloro-[1-[bis(\eta^5-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(\eta^6-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(\eta^5-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium\\ Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid$
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl eingesetzt werden

10. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger anorganische Oxide, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, oder Li₂O, oder mindestens ein Polymer verwendet wird.

- 11. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche
 1 bis 11.
- 12. Verwendung eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Polyolefinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PLI/EP 99/88956

A CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/643 C08F10/06		
	international Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	commission searched (classification system followed by classification COSF	on symbols)	
	ion searched other than minimum documentation to the extent that a		
Electronio d	sta base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms cood	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO SE RELEVANT		
		aural namanaa	Relevent to claim No.
Cabgory *	Citation of quotations, will assume the state of the stat	eserx beneaties	
A	EP 0 824 113 A (HOECHST AG) 18 February 1998 see page 4, line 49 - page 13, l see page 13, line 9 - page 14, l see page 17, line 22 - line 30 see claims 1-8	ine 5 ine 45	1-12
A	WO 97 29845 A (UNIV NORTHWESTERN 21 August 1997 see abstract see claims 1,2)	1
A	US 4 898 802 A (HSIEH BING R ET 6 February 1990 see claim 1	AL) -/	1
X Fuet	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	in ennex.
"A" docume conside "E" earlier d filing d "L" docume which chains "O" docume other o "P" docume leber th	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of enother no rother special reason (es epocified) not referring to an oral disclosura, use, exhibition or	"I" leter document published after the inter- or priority date and not in coefficit with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the of cannot be considered nowel or cannot involve an inventive step when the doc "Y" document of perticular relevance; the of connot be considered to involve an inv document is combined with one or no ments, such combination being obvious in the sat. "A" document member of the same patent if	the application but sory underlying the failined invention the considerate to be considered to consent is taken alone failined invention the recther such document to a person skilled family rob report
2	8 June 1999	22 07	1999
Name and n	nailing address of the ISA Europeen Patent Office, P.B. 5818 Patentinen 2 NL - 2280 HV Rijestijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Authorized officer	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tm. itional Application No PCT/EP 99/00956

A EISCH, JOHN J. ET AL.: "Rearrangements of organometallic compounds. XI. Duality of mechanism for 1,2-aryl migrations in the oxidation of tetraarylborate salts." J. ORGANOMETAL. CHEM., vol. 71, no. 2, 1974, pages C21-C24, XP082185318 see page C23; example VI A HELLHINKEL, DIETER: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane" CHEM. BER., vol. 99, no. 11, 1966, pages 3642-3659, XP002185221 see page 3646 A HELLHINKEL, DIETER ET AL.: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBES ANN. CHEM., vol. 705, 1967, pages 66-75, XP002105319 see page 67 A,P PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 998, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 660034 A (MITSUI PETROCHEM IND LID), 3 March 1998 see abstract	C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
organometallic compounds. XI. Duality of mechanism for 1,2-aryl migrations in the oxidation of tetraarylborate salts." J. ORGANOMETAL. CHEM., vol. 71, no. 2, 1974, pages C21-C24, XP802105318 see page C23; example VI HELLWINKEL, DIETER: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane" CHEM. BER., vol. 99, no. 11, 1966, pages 3642-3659, XP002105321 see page 3646 HELLWINKEL, DIETER ET AL.: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., vol. 705, 1967, pages 66-75, XP002105319 see page 67 A,P PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3 March 1998	alegary *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to chaim No.
organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane CHEM. BER., vol. 99, no. 11, 1966, pages 3642-3659, XP002105321 see page 3646 HELLWINKEL, DIETER ET AL.: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylylene)arsenate anion and bis(2,2'-biphenylylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., vol. 705, 1967, pages 66-75, XP002105319 see page 67 A,P PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3 March 1998	A	organometallic compounds. XI. Duality of mechanism for 1,2-aryl migrations in the oxidation of tetraarylborate salts." J. ORGANOMETAL. CHEM., vol. 71, no. 2, 1974, pages C21-C24, XP002105318	1
"Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylylene)arsenate anion and bis(2,2'-biphenylylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., vol. 705, 1967, pages 66-75, XP002105319 see page 67 A,P PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3 March 1998	4	organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane* CHEM. BER., vol. 99, no. 11, 1966, pages 3642-3659, XP002105321	1
vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3 March 1998	A	"Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylylene)arsenate anion and bis(2,2'-biphenylylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., vol. 705, 1967, pages 66-75, XP002105319	1
	A,P	vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3 March 1998	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Patent document cited in search report		Publication date	Pateri family member(s)	Publication date
EP 0824113	A	18-02-1998	DE 19632557 A	19-02-1998
			AU 3413397 A	19-02-1998
			BR 9704354 A	12-01-1999
			CA 2212668 A	13-02-1998
			CN 1182 0 93 A	20-05-1998
			CN 1174205 A	25-02-1998
			EP 0824112 A	18- 0 2-1998
			JP 10139806 A	26-05-1998
			JP 10158269 A	16-06-1998
			NO 973787 A	16-02-1998
WO 9729845	Α	21-08-1997	US 5856256 A	05-01-1999
			EP 0881948 A	09-12-1998
US 4898802	Α	06-02-1990	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ht Vitonales Alterassiction
PCT/EP 99/88956

	CO8F4/643 CO8F10/06		
Nach der In	dernationalen Palentidassilikation (IPK) oder nach der nationalen Klee	saiffution und der IPK	
	RCHIERTE GEBLETE		
Rechercible IPK 6	ter Mindestprüktnif (Klassifilationssystem und Klassifilationssymbo COSF	sta)	
Recherohie	de aber nicht zum Mindestprüfsloff gehörende Veröffentlichungen, so	urait diese unter die recherchierten Gebiete	fellen
Während di	er internationalen Recherche konsullierte elektronische Datonbank (N	ame der Datenbenk und evd. verwendete 6	Suchbegriffs)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		,
Katagorie*	Bezeichnung der Veröffertlichung, soweit erlorderlich unter Angebo	s der in Betracht kommenden Teile	Betr, Anapruch Nr.
A	EP 0 824 113 A (HOECHST AG) 18. Februar 1998 siehe Seite 4, Zeile 49 - Seite 1	13, Zeile	1-12
	siehe Seite 13, Zeile 9 - Seite 1 45 siehe Seite 17, Zeile 22 - Zeile siehe Ansprüche 1-8		
A	WO 97 29845 A (UNIV NORTHWESTERN) 21. August 1997 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche 1,2		1
A	US 4 898 802 A (HSIEH BING R ET 6. Februar 1990 siehe Anspruch 1	AL) -/	1
	tare Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siebe Anhang Palentfamilie	
* Besonderit *A* Veröffer sber n *E* älberen Antrei *L* Veröffer sohlen andere soll od ausge *O* Veröffer eine B *P* Veröffer	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: ntlichung, die des allgemeinen Stend der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen tidedebun veröffentlicht worden ist. ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätzanspruch zweifelhaft er- sen zu lessen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Rechercherbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer en im Rechercherbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ter die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) , die konstellung oder andere Maßnehmen bezieht glöchung, eine Amstellung oder andere Maßnehmen bezieht glöchung, die vor dem internationalen Anmeldedekun, aber nach	"T" Spittere Veröffentlichung, die nach dem oder den Prioritätbelatum veröffentlicht Ammeldung zugrundelliegenden Prinzips Erfodung zugrundelliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutern allein eutgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutern nicht als auf erfinderlacher Tätiglest beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeuten in nicht als auf erfinderlacher Tätigle verden, wesen die Veröffentlichung mit Vesöffentlichungen dieser Kalegorie in diese Verbindung für einen Fechmann "&" Veröffentlichung, die fältiglied dersebben	tworden ist und mil der zum Verstindnis des der oder der ihr zugstundeliegenden itung; die beenspruchte Erfindung ihung; die beenspruchte Erfindung ibt berühend betrachtet einer oder mahreren anderen Verbindung gebracht wird und nahaliegend ist
	eanspruchten Prioritätedatum veröffenflicht worden ist Absohlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re-	
	8. Juni 1999		. 07. 1999
Name und f	Postansohrift der Internationalen Recherchenbehördo Europälsches Patentams, P.B. 5818 Patentisen 2	Sevulimbohtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Few: (+31-70) 340-3016	Gamb, V	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PC., EP 99/88956

		PC:/EP 3	7 00000
C.(Fortsetz	ting) ALS WEISENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kalagoria	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angebe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Ansprech Nr.
A	EISCH, JOHN J. ET AL.: "Rearrangements of organometallic compounds. XI. Duality of mechanism for 1,2-aryl migrations in the oxidation of tetraarylborate salts." J. ORGANOMETAL. CHEM., Bd. 71, Nr. 2, 1974, Seiten C21-C24, XP002105318 siehe Seite C23; Beispiel VI		1
A	HELLWINKEL, DIETER: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent phosphorus. II. First optically active pentaarylphosphorane" CHEM. BER., Bd. 99, Nr. 11, 1966, Seiten 3642-3659, XP002105321 siehe Seite 3646		
A	HELLWINKEL, DIETER ET AL.: "Stereochemistry of organic derivatives of penta- and hexavalent arsenic. Tris(2,2'-biphenylylene)arsenate anion and bis(2,2'-biphenylylene)-2-biphenylarsenic" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM., Bd. 705, 1967, Seiten 66-75, XP002105319 siehe Seite 67		1
A, P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30. Juni 1998 & JP 10 060034 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 3. März 1998 siehe Zusammenfassung		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichung-s, die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP 99/88956

Im Rechercharbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentiamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0824113 A	18-02-1998	DE 19632557 A	19-02-1998
EP 0024113 11	20 02 2	AU 3413397 A	19 -0 2-1998
		BR 9784354 A	12-01-1999
		CA 2212668 A	13-02-1998
		CN 1182093 A	20-05-1998
		CN 1174205 A	25-02-1998
		EP 0824112 A	18-02-1998
		JP 10139806 A	26-05-1998
		JP 10158269 A	16-06-1998
		NO 973787 A	16-02-1998
WO 9729845 A	21-08-1997	US 5856256 A	05-01-1999
MO 3/52043 V	21.00 255.	EP 6881948 A	09-12-1998
US 4898802 A	06-02-1990	KEINE	,